

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO  
09/921555  
08/06/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-241168

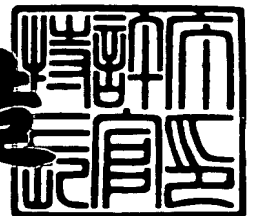
出 願 人  
Applicant (s):

エム・エフエスアイ株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3030863

【書類名】 特許願

【整理番号】 M004

【提出日】 平成12年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 33/00  
H01L 21/306  
H01L 21/302

【発明の名称】 ウェット処理方法及びウェット処理装置

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会  
社 岡山技術センター内

    【氏名】 上田 剛慈

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会  
社 岡山技術センター内

    【氏名】 岡 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県岡山市芳賀5 3 1 1 エム・エフエスアイ株式会  
社 岡山技術センター内

    【氏名】 角 早苗

【特許出願人】

    【識別番号】 597140523

    【氏名又は名称】 エム・エフエスアイ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100098707

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 052917

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0001136

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ウェット処理方法及びウェット処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるウェット処理方法において、処理対象である基板自身には回転軸を持たせずに、基板を回転軸の外側を公転式に回転させながら所望の液体によって処理し、且つ、基板表面を流れる上記液体が少なくとも重力以上の遠心力によって常に流れを有する状況を維持するようにし、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給しながら処理することで、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されないようにしながら基板表面を所望の液体で均一に処理する処理過程を有することを特徴とするウェット処理方法。

【請求項 2】 基板表面を流れる上記液体が少なくとも重力以上の遠心力によって常に流れを有する状況を維持するようにし、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給しながら処理する過程が、薬液処理工程及び／又はリンス処理工程の初期段階で行なわれる請求項 1 に記載のウェット処理方法。

【請求項 3】 所望の液体が、基板表面における液残りが多い粘度及び／又は吸着力の大きいもの、又は、有機物を含有するものである請求項 1 に記載のウェット処理方法。

【請求項 4】 薬液処理工程後に行なう該薬液に対するリンス処理工程で使用する、且つ、上記薬液処理工程で使用する薬液が、基板表面における液残りが多い粘度及び／又は吸着力の大きいもの、有機物を含有するもの、水との混合によりエッチングレートが急上昇する性質を有するもののいずれかである請求項 2 に記載のウェット処理方法。

【請求項 5】 薬液処理工程後に行なう該薬液に対するリンス処理工程で使

用し、且つ、上記薬液処理工程で使用する薬液が、有機溶媒若しくは水を含む有機溶媒に、アミン類、フッ化アンモニウムの少なくともいずれかを有効成分として溶解させた液のいずれかである請求項 2 に記載のウェット処理方法。

【請求項 6】 リンス処理工程で使用する液体が純水である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のウェット処理方法。

【請求項 7】 半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるウェット処理装置において、処理対象である基板自身には回転軸を持たせずに、基板表面が回転軸の外側を公転式に回転しながら所望の液体によってウェット処理されるように構成され、且つ、基板表面を流れる上記液体が、少なくとも重力以上の遠心力によって常に高速の流れを有する状況に維持され、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体が新たに供給されて、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されることなく基板表面が所望の液体で均一に処理するための制御機構を有することを特徴とするウェット処理装置。

【請求項 8】 薬液処理工程及び／又はリンス処理工程の初期段階に、基板表面を流れる上記液体が、少なくとも重力以上の遠心力によって常に高速の流れを有する状況に維持され、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体が新たに供給されるように制御されている請求項 7 に記載のウェット処理装置。

【請求項 9】 薬液処理工程後に行なう該薬液に対するリンス処理工程で使用され、且つ、上記薬液処理工程で使用する薬液が、基板表面における液残りが多い粘度及び／又は吸着力の大きいもの、有機物を含有するもの、又は、水との混合によりエッチングレートが急上昇する性質を有するものである請求項 7 に記載のウェット処理装置。

【請求項 10】 薬液処理工程後に行なう該薬液に対するリンス処理工程で使用され、且つ、上記薬液処理工程で使用する薬液が、有機溶媒若しくは水を含む有機溶媒にアミン類、フッ化アンモニウムの少なくともいずれかを有効成分

として溶解させた液のいずれかである請求項 7 に記載のウェット処理装置。

【請求項 1 1】 リンス処理工程で使用される液体が純水である請求項 7 ～ 1 0 のいずれかに記載のウェット処理装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子の製造工程において効果的なウェット処理方法及びウェット処理装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、半導体素子の配線形成工程においては、R I E ( R e a c t i v e I o n E t c h i n g ) が使われている。かかる工程においては、エッチング後の基板表面に、ポリマー又はウォール等と呼ばれる反応生成物の付着物が残るため、その後に、これを除去するためのポリマー剥離剤処理工程が必要とされてきた。この際に用いられる薬液には粘度が高いものが多く、又、高価であり、廃液処理の負担も大きいことから、循環使用されることが多い。そこで、薬液を有効に扱うために、ポリマー剥離剤処理においては、揮発等によって薬液の成分組成の変質が起こり易い薬液中にどぶ漬けされるバスタイプではなく、使用時のみに循環タンクから適宜に基板表面に薬液を供給するタイプの処理が広く使われている。これらの要求を満たすものとして、枚葉型或いはバッチ型の処理装置や、自転（偏心回転を含む）式、或いは、公転回転型で薬液をスプレーする機構を有する装置等が開発されている（特開昭 5 4 - 6 1 8 6 8 号、特開昭 6 1 - 2 9 1 3 0 号公報、特開昭 6 1 - 2 9 1 3 1 号公報等参照）。

【 0 0 0 3 】

例えば、上記ポリマーの除去に有効な薬液として、S e m i - A q u e o u s S o l v e n t と呼ばれる、溶媒に、有効成分としてアミン類やフッ化アンモニウム類を溶解させた液が広く使われている。これらの薬液は、水に、単に上記に挙げたような有効成分を添加しただけではイオン化等して反応性が高過ぎてしまうことから、その溶媒として、水と共に有機溶媒を使用して解離を抑えている

ことが多い。従って、上記の薬液に使用される溶媒は、粘度の高い、水を含む有機溶媒である場合が多い。このため、ポリマー剥離剤処理後に、基板上に薬液が残留することが多く、リンス処理の必要があり、水を用いてリンス処理することが多く行なわれている。

#### 【 0 0 0 4 】

しかしながら、上記したポリマーの除去に有効な薬液にて処理した基板を、その後リンス処理する場合に、薬液がリンス液である水に混ざると、急にエッチングレートが上昇し、基板上に形成した配線等の腐食が引き起こされるという問題があった。本発明者らの検討によれば、特に、薬液が水にゆっくりと混ざる状態になった場合に、その傾向は顕著であった。このため、従来は、水によるリンス前に、水溶性の溶剤で一度薬液を洗い流す中間リンスを行ない、その後水で仕上げのリンスをすることが多かった。これに対し、環境への配慮から、溶剤を用いる中間リンス処理を行わずに、水のみでリンスをしたいという要求が高まってきている。これらのリンス処理によって除去されたものを調べると、溶解された状態のポリマーと、リフトオフされてパーティクル（残渣）として存在しているものがある。従って、リンス時には、効率のよい溶剤の希釈が行なわれると同時に、これらパーティクルも効果的に基板表面上から除去されることが不可欠となる。

#### 【 0 0 0 5 】

従来技術においては、上記した薬液が希釈されるにつれてエッチングレートが低下するという傾向があったこともあり、薬液の消費量を最少にするために、薬液及びリンス水の供給流量を極力抑える方向で開発されてきたという経緯があった。このため、薬液やリンス液を少量ずつ供給する構成が多く、その流量が少ないので、上記した要望に応える方法として、処理に際し、処理対象の基板を低速回転させながら処理したり、低速回転で基板表面に、一旦、薬液やリンス液を液盛りして、その後速度を上げて高速回転とし、これらの液を基板表面から一気に振り切るといった操作が行われていた。

#### 【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

これに対し、水リンスのみでのリンス処理を可能とすることを目的として開発されたポリマー剥離剤も増えてきているが、先に述べたリンス処理の際に生じるエッチングレートの上昇を完全になくすことはできず、リンスによる水希釈の途中でエッチングレートのピークが見られた。従って、こうした水リンスのみでのリンス処理を可能とする薬液を使う場合においても、如何に急速に、水のみでリンスして腐食を起こさない濃度にまで薬液を希釈することができるか、換言すれば、如何に高い液置換効率を達成するかが求められている。特に、異種金属が接触し、電池腐食が起こり易い状況下においては、前記したような従来行なわれている基板表面での流速の遅い水リンス法では、腐食の完全抑制を行なうことは難しく、高い液置換効率を達成できる方法の開発が待望されている。

## 【 0 0 0 7 】

又、一般的に、リンス効率の低いリンス方法では、リンスの時間もリンス水の消費量も多くなるので、コストの面からも、環境への影響の点からも、望ましくない。このため、ウェット処理全般において、リンス効率を高めることが広く求められている。

## 【 0 0 0 8 】

更に、リンス処理においては、先に述べたように、リフトオフされたパーティクルも基板表面から除去する必要があるが、上記したようなポリマー剥離剤及びその希釈溶液は、その液中でパーティクルを基板から電氣的に反発する pH を必ずしも有するものではないので、パーティクルは、場合によっては基板表面に吸着し易く、除去が困難な状況になる。従って、いかなる pH 条件にも対応できるパーティクル除去の方法としては、物理的外力を付加することが必要になる。これに対し、近年、様々な物理力を利用したウェット処理法が検討されている。しかしながら、例えば、確かに、超音波やブラシ等の物理力を利用することでパーティクルの除去効果を向上させることができるが、その反面、この場合には、半導体素子が傷むといった別の問題が生じることが指摘されている。そこで、パーティクルの除去性能を有しながら、薬液やリンスの液置換効率を高めつつ、しかも、半導体素子を傷めることのない方法の確立が求められている。このことは、一般的なウェット洗浄の全ての場合に通じる課題である。



## 【 0 0 0 9 】

従って、本発明の目的は、基板表面において、少ない液量で迅速に、しかも、部分的に液残りを生じることのない均一で高い液置換効率を実現することのできるウェット処理方法を提供することにある。又、本発明の別の目的は、特に、薬液処理後のリンス処理による基板表面への悪影響が顕著に現れることが知られている、水による希釈でエッチングレートが上昇する水リンス処理において、配線等の腐食、或いは、基板表面上のパーティクルとしてのポリマー残りを最小限にすることのできるウェット処理方法を提供することにある。又、本発明の目的は、使用する薬液の粘度や吸着力が大きく、基板表面への液残りが問題となる場合のリンス処理への適用において、或いは、薬液供給や、該薬液を除くためのリンス液供給において、供給する液量をできるだけ抑え、しかも、新鮮な液をできるだけ速く供給することで、高い液置換効果を実現できるウェット処理方法を提供することにある。又、本発明の目的は、レジスト剥離又はエッチング生成の残渣除去工程で使用する有機物を含有する薬液処理の後におけるリンス処理や、基板上に金属が下地として露出した場合におけるレジスト剥離又はエッチング生成残渣（パーティクル）の除去工程で使用する有機物を含有する薬液処理の後におけるリンス処理の際に、特に有効に使用できるウェット処理方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 0 】

## 【問題を解決するための手段】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるウェット処理方法において、処理対象である基板自身には回転軸を持たせずに、基板を回転軸の外側を公転式に回転させながら所望の液体によって処理し、且つ、基板表面を流れる上記液体が少なくとも重力以上の遠心力によって常に流れを有する状況を維持するようにし、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給しながら処理することで、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されないようにしながら基板表面を所

望の液体で均一に処理する処理過程を有することを特徴とするウェット処理方法である。

【 0 0 1 1 】

又、本発明は、半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるウェット処理装置において、処理対象である基板自身には回転軸を持たせずに、基板表面が回転軸の外側を公転式に回転しながら所望の液体によってウェット処理されるように構成され、且つ、基板表面を流れる上記液体が、少なくとも重力以上の遠心力によって常に高速の流れを有する状況に維持され、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い量の液体が新たに供給されて、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されることなく基板表面が所望の液体で処理される制御機構を有することを特徴とするウェット処理装置である。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、前記した従来のリンス処理方法で得られるリンス液への置換効率では実現することができず、従来より特に問題となっていた水リンス処理におけるエッチングレートの上昇を抑制するためには、基板表面において、薬液からリンス水への高速置換の実現が必要であり、そのためには、ウエハ基板の全表面に一定方向の少なくとも重力以上の遠心力を生じさせ、更に、これと同時に、上記リンス工程の初期段階に、遠心力によって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向にリンス水を高速に供給する過程を設けることが有効であり、これによりリンス効率の低減が排除され、薬液からリンス水への、液残りのない均一で高速な置換を実現できることを見いだして本発明に至った。更に、本発明者らの検討によれば、上記した遠心力及びそれによって発生する液流れによって、物理的外力に匹敵する効果が得られるため、例えば、基板表面におけるパーティクルの除去にも有効に利用できることがわかった。

## 【 0 0 1 3 】

本発明者らの検討によれば、処理対象の基板自体が回転軸を有するようにした自転型装置では、回転軸付近の遠心力が乏しく、又、該遠心力によって生じる基板表面の液流れに対して、新たに供給するリンス液の供給流れ方向を一致させることは困難であることがわかった。更に、基板自体が回転軸を持たない公転型装置であっても、従来より、リンス効果を上げるために行なわれていた外側からも回転軸の方向にリンス液を供給するようにした構成の場合には（図 6 参照）、基板表面の液流れと供給流れのぶつかり合いが生じて、基板上に形成した配線等の腐食が起こることがあることがわかった。

## 【 0 0 1 4 】

これに対して、本発明のウェット処理方法では、先ず、基板を回転させ、該回転によって少なくとも重力以上の遠心力が生じるようにすることで、供給液流だけでは得られない流速を基板表面に与え、表面の液置換効率を向上させる。又、この場合に、基板の回転を自転式ではなく公転式にすることで、ウエハ基板の全表面に亘って充分に遠心力を受けるようにして、表面の液置換効率を、より向上させる。更に、本発明のウェット処理方法は、半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるが、その場合に、基板表面を流れる液体が、少なくとも重力以上の遠心力によって常に流れを有する状況に維持されるようにし、基板表面で液流が滞る状態が形成されないように構成することで、液残りの発生の抑制、及び、基板上に形成した配線等の腐食発生の防止を図る。更に、上記の要件に加えて、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給しながら処理することで、基板表面で液流れが常に一定方向に高速に流れ、且つ、液流のぶつかり合いを生じることのない基板表面全体に流れる液流れの状態の形成を達成し、これにより、基板上に形成した配線等の腐食防止と、基板表面に乾燥部分が形成されることによる液残の発生を防止し、基板全表面に亘っての均一処理の達成を図る。

## 【 0 0 1 5 】

薬液処理工程やリンス処理工程において行なう、基板表面を流れる液体が常に

流れを有する状況に維持され、且つ、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給する条件で行なう処理過程は、上記処理工程のいずれかの段階で行なわれればよいが、本発明者らの詳細な検討によれば、特に、薬液処理工程やリンス処理工程の初期段階で上記処理を行なった場合に、下記に述べる本発明の効果がより顕著に得られることがわかった。

## 【 0 0 1 6 】

上記した構成の処理過程を有する本発明のウェット処理方法によれば、例えば、外側から回転軸の方向にもリンス液を供給する従来の方法の場合に生じていた、基板表面の液流れと供給流れのぶつかり合いによるウエハ基板上での滞留によって生じるリンス効率の低減が排除され、基板表面に残留していた薬液をリンス液へと迅速に置換し、且つ、基板上に形成した配線等の腐食の発生防止が可能となる。又、基板表面上に液盛りした場合に生じる恐れのあるエッチングレートの上昇が防止され、基板表面に形成した配線の腐食の抑制が図られる。又、処理に際し、基板表面全体に常に高速に液流が生じている状態を維持させることができるので、処理過程で、基板表面の一部に乾燥した部分が生じることが防止されるため、液残りの発生が生じることがなく、基板表面全体に亘っての均一処理が可能となり、薬液処理工程或いはリンス処理工程において、基板表面の薬液等の液体を、別の薬液やリンス液等の液体に均一に置換することが可能となる。更に、この際に、物理力に匹敵する高速の液流れを実現できるので、基板表面上からのパーティクルの除去が可能となる。

## 【 0 0 1 7 】

以下、図面に従って、本発明のウェット処理装置について説明する。図 1 は、本発明のウェット処理装置の処理槽部分を模式的に示す図である。図 1 (A) は、概略斜視図であり、図 1 (B) は、その上面図であるが、この例では、基板の収納容器が 1 個設けられており、該基板収納容器によって、複数の基板が、互いの間を薬液やリンス液、更には、ガスが無理なく通り抜けられるように、一定の間隙を有するようにして積み上げられて保持されている。その間隙としては、例えば、3 mm 以上とすることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明のウェット処理装置の特徴の一つは、上記のようにして保持されている基板の表面を液体でウェット処理する際に、処理槽内における基板自体には回転軸を持たせずに（基板が自転する構成とせずに）、回転台の、回転軸からできるだけ離れた周りの位置に基板の収納容器を配置させることで、基板が回転軸の公転的に回転させる構造を有することにある（図 1（B）参照）。基板上に残留していた薬液は、かかる回転によって遠心力を受けて外側へと飛び出そうとする。この際、基板表面の液滴にかかる遠心力は、基板を自転させた場合よりも、回転軸からの距離が遠くなるので大きな遠心力を受ける。特に、基板を自転させた場合には、その回転軸の周りの遠心力は外側と比べると小さく、この部分の液滴が外側に飛び出そうとする力は弱くなるのに対して、本発明のウェット処理装置においては、基板表面上の液滴は、全面に亘って十分な遠心力を受けることになる。

## 【 0 0 1 9 】

更に、本発明のウェット処理装置は、半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程、及び該薬液に対するリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるが、いずれの場合も、基板表面を流れる上記液体が、少なくとも重力以上の遠心力によって常に高速の流れを有する状況に維持され、更に、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体が新たに供給されて、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されることなく基板表面が所望の液体で均一に処理するための制御機構を有することを特徴とする。この場合も、上記の処理過程が、特に処理の初期段階に行なわれるように設計された制御機構を有する装置であることが好ましい。このようにすれば、例えば、リンス処理の初期段階で、基板表面を集中的に、且つ、均一な状態に液置換することで高速洗浄が可能となる。

## 【 0 0 2 0 】

先ず、基板表面のいずれにおいても、少なくとも重力以上の遠心力を受けるように構成することで、基板表面を流れる液体が、常に高速の流れを有する状況を

維持するように構成できる。即ち、基板表面上の液滴は、その場所に留まろうとする重力よりも大きい、外側へ飛び出そうとする遠心力を受けるため、基板表面を流れることになる。このようにするための具体的な方法としては、使用する回転台の径や、基板表面に残留する液滴の密度や、使用する液体の粘着性等の特性にもよるが、回転台の回転速度を速し、基板を公転的に高速回転させることによって達成できる。具体的には、経済性等も考慮すると、例えば、基板を乗せる回転台の直径が 6 0 c m ならば、回転台の回転速度を 3 0 0 ~ 5 0 0 r p m、更には、5 0 0 ~ 7 0 0 r p m 程度とすることが好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

表 1 に、基板を回転軸の外側を公転式に回転させた場合と、基板を自転させた場合の図 5 に示した各モデルについて、基板の各位置にかかる遠心力を試算し、その結果を表 1 に示した。この結果から明らかなように、回転台の直径が 6 0 c m である場合に、基板を、回転軸からより遠い外側に配置し、公転式に回転させた図 5 ( a ) の場合においては、回転台の回転速度を 3 0 0 r p m 以上とすれば、基板の A ~ C いずれの位置においても、少なくとも重力以上の遠心力を受ける。これに対して、図 5 ( b ) の基板自身が回転軸を有する自転式の場合は、回転軸のある中心部 A には遠心力は働かず、他の部分においても、図 5 ( a ) の場合と比べると受ける遠心力は小さくなる。

## 【 0 0 2 2 】

【表 1】

表 1：公転式での、各回転数での各地点における遠心力

回転数		遠心加速度 ( $m/S^2$ 遠心力は遠心加速度に比例)		
R (rpm)	R/60 (rps)	A 地点	B 地点	C 地点
20	0.33	0.438	0.876	1.315
60	1	3.944	7.888	11.832
120	2	15.775	31.551	47.326
160	2.66	28.045	56.090	84.135
200	3.33	43.821	87.641	131.461
300	5	98.596	197.192	295.788
500	8.33	273.88	547.756	821.633

自転式での、各回転数での各地点における遠心力

回転数		遠心加速度* ( $m/S^2$ 遠心力は遠心加速度に比例)		
R (rpm)	R/60 (rps)	A 地点	B 地点	C 地点
60	1	0	1.972	3.944
120	1.66	0	5.478	10.955
500	8.33	0	136.939	273.878
1000	16.66	0	547.756	1095.511
1500	25.00	0	1232.45	2464.9
2000	33.33	0	2191.022	4382.044

\*：回転中心からの距離  $r$  (m) での遠心加速度： $a = r \omega^2$ ( $\omega$ ：角速度  $\omega = 2\pi \times \text{回転数} = \pi R/30$  (rad/sec.))

## 【0023】

又、本発明のウェット処理装置では、例えば、薬液処理の後に行なう、該薬液を除去するためのリンス処理する場合等において、上記したようにして生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、新たな供給液（例えば、リンス液）を供給しながら処理が行なわれるように構成される。更に、この際に、少なくとも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体が新たに供給されながら処理が行なわれるように制御されている。上記のようにすることで、基板表面に

乾燥した未処理の部分（液残り）が形成されることが抑制され、基板表面上に残留していた薬液は、新たな供給液に、迅速に且つ均一な状態で置換される。

## 【 0 0 2 4 】

以上のように、本発明のウェット処理装置を用いれば、新たな供給液への置換を迅速にすることが可能となるため、先に述べたような、薬液にリンス液をゆっくりと混ぜた場合（例えば、基板表面上にリンス液を液盛りさせた場合）に発生する薬液のエッチングレートの上昇といった現象を有効に回避することができる。更に、特に、処理の初期段階に前記した処理過程を設けることにすれば、リンス液を少量使用した段階で、基板表面の薬液がリンス液へと置換されるため、全体としてのリンス水の使用量及びリンス処理にかかる時間を減少させることができる。又、基板表面から勢いよく液が流れ出るため、上記した過程によって処理槽の内壁までも洗浄されるという別の効果も得られ、処理槽の内壁も新たな供給液によって同時に置換でき、処理後の処理槽内の洗浄も、従来の装置に比べて極めて簡単になる。

## 【 0 0 2 5 】

基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、新たな供給液を供給するための具体的な手段としては、図 1 に示したように、回転軸と同様の垂直の位置に液吐出ノズルを配置し、かかるノズルから、処理槽の外側に向けてリンス水を送ればよい。

## 【 0 0 2 6 】

上記したような本発明のウェット処理方法及びウェット処理装置は、半導体素子製造で行なわれる薬液処理工程及びリンス処理工程の少なくともいずれかに用いられるが、特に、この際に行なわれる液置換を、均一に、且つ、迅速に行なうことを目的として用いられる。具体的には、薬液処理工程後に行なう該薬液に対するリンス処理工程で使用する場合に、上記薬液処理工程で使用する薬液が、例えば、基板表面における液残りが多い粘度及び／又は吸着力の大きいもの、有機物を含有するもの、水との混合によりエッチングレートが急上昇する性質を有するもののいずれかである場合に特に好適に使用できる。基板表面における液残りが多い薬液としては、例えば、硫酸、SPM（硫酸と過酸化水素水との混液）、



酒石酸等が挙げられるが、例えば、かかる薬剤を水リンスする場合に本発明のウェット処理方法を用いれば、基板表面上に残留していたこれらの薬液は、リンス処理工程において供給液されてくる水に、迅速に、且つ、均一な状態で置換される。

【 0 0 2 7 】

又、薬液がDMSO（ジメチルスルホキシド）、NMP（N－メチルピロリドン）、DMF（N，N－ジメチルホルムアミド）等の有機溶剤を含むものである場合も有効である。更に、薬液として、これらの有機溶媒等の中に、酸やアルカリを溶解したものを使用した場合に、その後に水でリンスすると、水との混合により解離が進みpHが大きく変化するため、エッチングレートが上昇し、基板表面に形成されていたAlCu配線の腐食を生じることがあった。これに対して、本発明のウェット処理装置を用いれば、水リンスを行なっているにもかかわらず、配線の腐食の発生が抑制される。

【 0 0 2 8 】

例えば、基板表面にAlCu配線を形成した後に行なわれるポリマー剥離工程では、フッ化アンモニウムを含む剥離液で、不要なポリマーを剥離処理し、その後、基板表面に残留している剥離液及びポリマー残渣を除去することを目的として、水をリンス液とするリンス処理が行なわれるが、このような場合に、本発明のウェット処理装置は好適である。フッ化アンモニウムを含む剥離液は、水とゆっくりと混ぜると、急にエッチングレートが上昇し、基板表面に形成されていたAlCu配線の腐食を生じることがあったのに対して、本発明のウェット処理装置を用いれば、中間リンスを行なうことなく、水リンスを行なっているにもかかわらず、配線の腐食の発生が抑制される。更に、リンス処理の初期段階で、基板表面上の上記した薬液が、迅速に且つ均一に水に置換される結果、リンス処理全体にかかる時間及びリンスに使用する水の量を抑制することが可能となる。又、基板表面から勢いよくリンス水が流れ出るため、処理槽の内壁も同時に洗浄され、新たな供給液に置換されるという効果も得られる。

【 0 0 2 9 】

本発明のウェット処理装置は、上記した特殊な場合のリンス方法に限定される

ものでは決してなく、一般的なウェット処理の場合にも適用できる。いずれの場合においても、処理面に、供給した新鮮な液を高い置換効率で供給することができる。

#### 【0030】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### <実施例1及び比較例1～3>

シリコンウエハの表面にAlCu配線を形成する際に行なったエッチング後の残渣をフッ化アンモニウムを含む剥離剤で処理した後、MERCURY（商品名、FSI International社製、図6参照）の改造機を用いて水リンスを行なった。該装置は、半導体素子製造において、基板の前洗浄や、レジスト処理に伴って行なわれるレジスト剥離処理、その他洗浄処理に有効に使用できるものであって、窒素パージされたクローズドチャンバー（処理槽）内で基板表面の薬液処理、該薬液に対するリンス処理、その後の乾燥処理の一連の処理をすることができるものである。図3及び図4に示したように、本発明では、チャンバー内に回転台が設けられており、回転軸の周囲に基板を保持するための収納容器が配置され、回転軸と同様の垂直の位置にノズルが設けられている装置を用いた。かかるノズルからは、薬液やリンス液を基板に向けて噴霧できるように構成されている。

#### 【0031】

回転台の基板の収納容器に、AlCu配線を形成する際に行なったエッチング後の基板を収納させ、上記ノズルからフッ化アンモニウムを含む剥離剤を噴霧して処理した後、上記ノズルから水を噴射してリンス処理を行なった。実施例1及び比較例1～3の夫々の場合において、リンスの初期段階で行なったリンス処理の条件を、表2に示した。

#### 【0032】

（評価）

##### （1）腐食の有無

上記の条件下におけるリンス処理の効率を調べるために、リンス処理後の基板

表面の A l C u 配線における腐食の有無を調べた。方法としては、顕微鏡で基板表面を観察し、以下の基準で評価し、評価結果を表 2 に示した。

○：配線のいずれにも腐食は全く見られない

×：配線の側面に凹凸を与える程度の腐食が見られる

××：配線に腐食による大幅な細りが見られる

【 0 0 3 3 】

## (2) 残渣（パーティクル）の有無

上記の条件下におけるリンス処理の効率を調べるために、リンス処理後の基板表面にリフトオフされた残渣（パーティクル）の有無を S E M 観察によって調べた。そして、以下の基準で評価し、評価結果を表 2 に示した。

○：基板表面のいずれにもパーティクルは全く見られない

×：パーティクルが見られる

【 0 0 3 4 】

【表 2】

表 2：腐食抑制能

	供給流量 (L/min)	排出流量 (L/min)	回転速度 (rpm)	基板表面の重力と遠心力との関係	評価結果	
					腐食	パーティクル除去能
実施例 1	20	20	500	重力<遠心力	○	○
比較例 1	13	13	500	重力<遠心力	×	○
比較例 2	20	20	20	重力>遠心力	×	×
比較例 3	13	13	20	重力>遠心力	××	×

【 0 0 3 5 】

又、リンス効率を計る尺度として、ドレンにおける p H の回復速度とリンス水の使用量があるが、実施例 1 及び比較例 1 ～ 3 の条件の相違によって下記の差違が認められた。ここでは、p H 5 を腐食安全域として、夫々の条件下において、排液が p H 5 に回復するまでの時間を測定し、結果を表 3 に示した。この結果、表 2 から明らかなように、実施例 1 の場合には、短時間に、リンス水の使用量が

少ない段階で pH が回復しており、基板表面に残留していた剥離剤が迅速に水に置換されたことが確認できた。更に、処理後、チャンバーの壁面についている液滴の pH を測定したところ、pH は 5 以上であり、チャンバー壁面も良好な状態に洗浄されたことが確認できた。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

表 3：対腐食安全域までの pH 回復時間とリンス水使用量

	供給流量 (L/min)	回転速度 (rpm)	pH 回復時間 (s e c)	リンス水使用量 (L)
実施例 1	20	500	7	2.3
比較例 1	13	500	15	3.3
比較例 2	20	20	40	13.3
比較例 3	13	20	93	20.1

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上、説明したように、本発明によれば、基板表面において、少ない液量で迅速に、しかも、部分的に液残りを生じることのない均一で高い液置換効率を実現することのできるウェット処理方法及びウェット処理装置が提供される。又、本発明によれば、特に、薬液処理後のリンス処理による基板表面への悪影響が顕著に現れることが知られている、水による希釈でエッチングレートが上昇する水リンス処理において、配線等の腐食、或いは、基板表面上のパーティクルとしてのポリマー残りを最小限にすることのできるウェット処理方法及びウェット処理装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のウェット処理方法を説明するための概略図である。

【図 2】

4 個の基板収納容器を設けた例である。

【図 3】

本発明のウェット処理装置の基本構成例を説明するための図である。

【図 4】

大流量一方向型構成の本発明のウェット処理装置の概略図である。

【図 5】

基板を公転させた場合と自転させた場合の、各地点で受ける遠心力の違いを説明するために用いた図である。

【図 6】

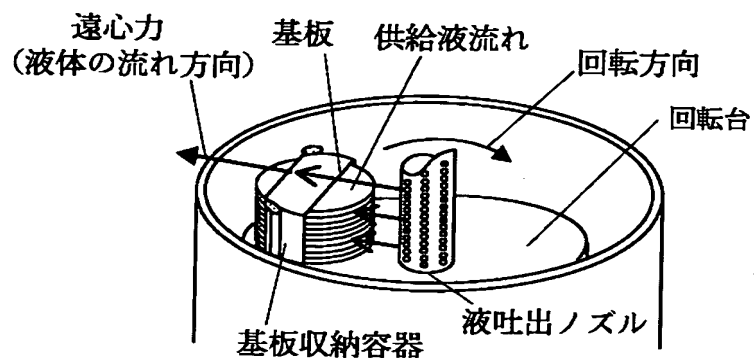
最小流量での処理をねらった構成の従来型のウェット処理装置（分岐が多く、1 台のポンプでまかなうので、各ノズルからの流量は小さくなる）の概略図である。

【書類名】 図面

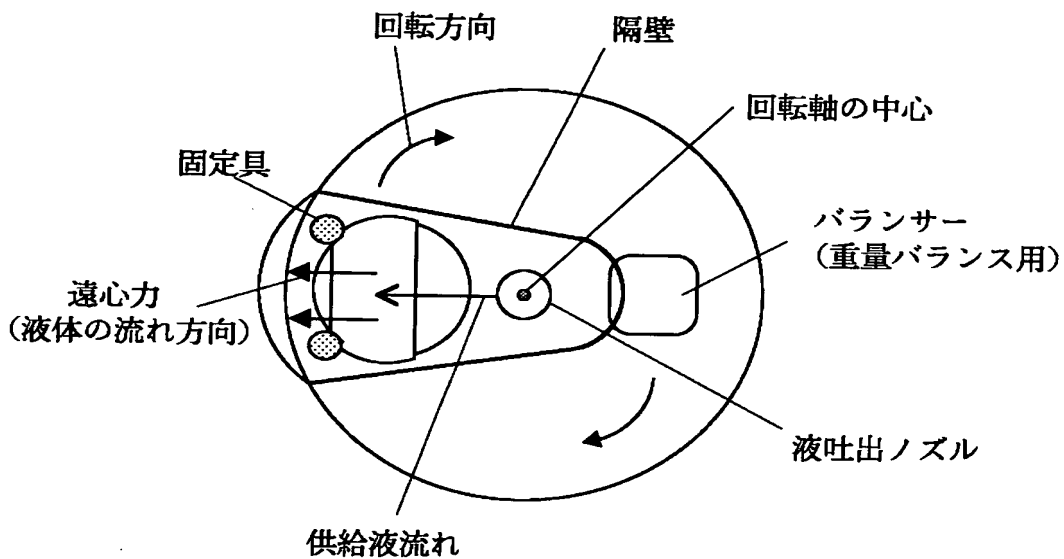
【図 1】

個別処理型例

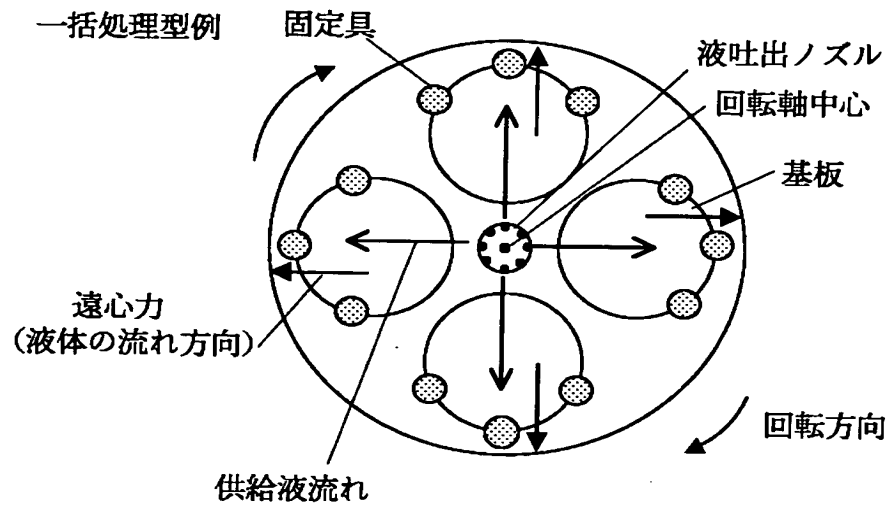
(A)



(B)

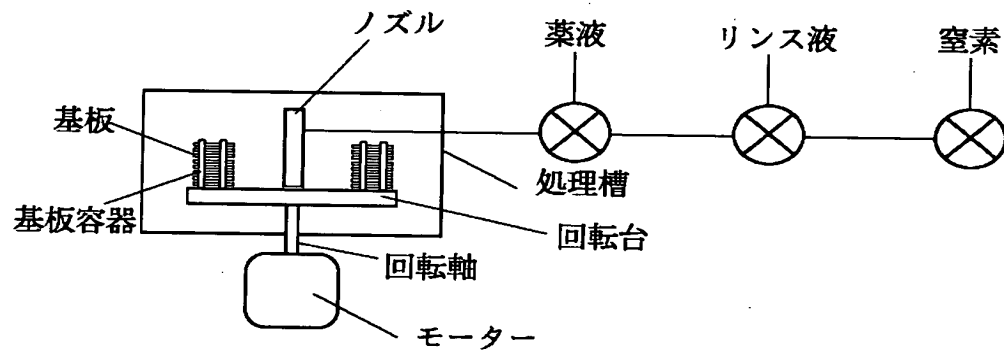


【図 2】

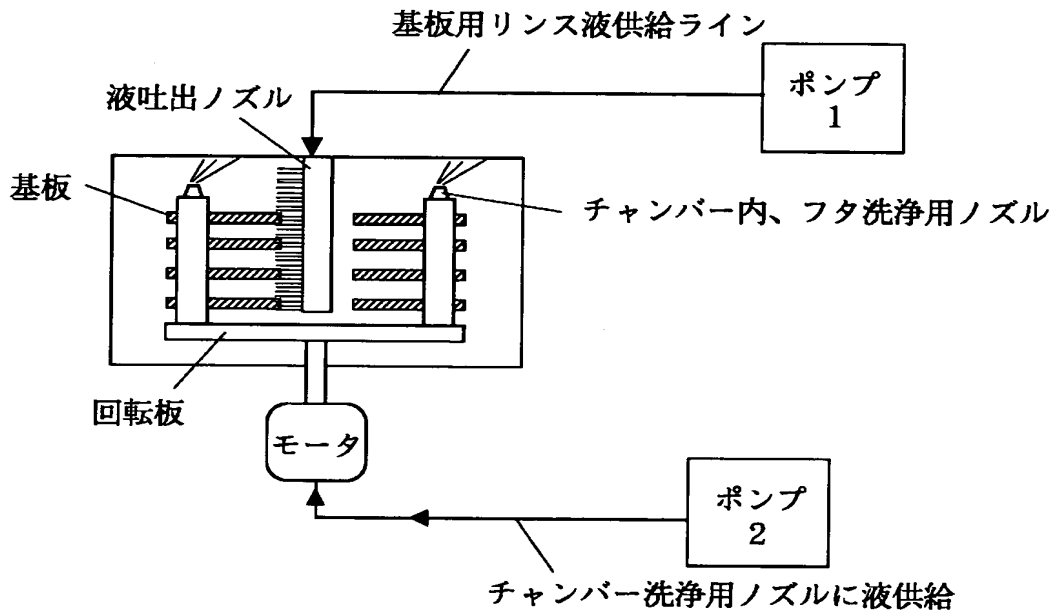


【図 3】

基本構成例

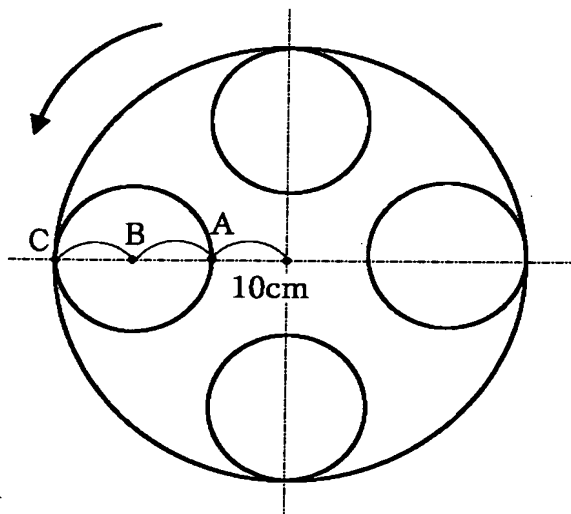


【図4】

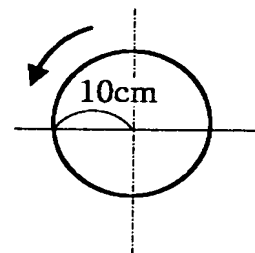


【図5】

(a) 公転式

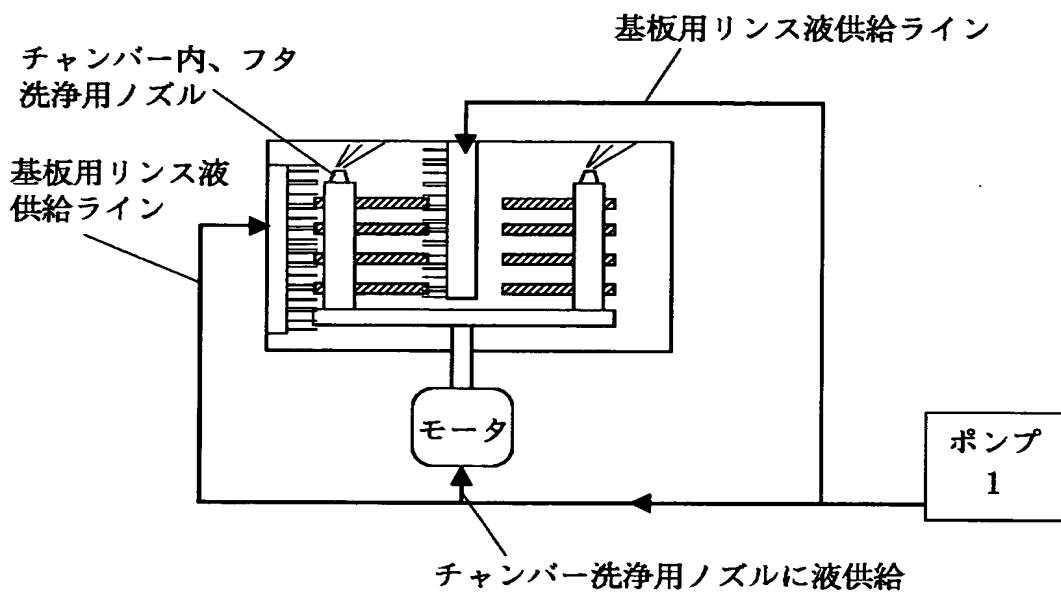


(b) 自転式





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板表面において、少ない液量で迅速に、部分的に液残りを生じることのない高い液置換効率を実現できるウェット処理方法及び装置の提供。

【解決手段】 半導体素子製造に用いられるウェット処理において、処理対象の基板自身には回転軸を持たせずに、基板を回転軸の外側を公転式に回転させながら所望の液体により処理し、その初期段階に、基板表面を流れる液体が少なくとも重力以上の遠心力により常に流れを有する状況を維持するようにし、遠心力又はそれによって生じる基板表面の液体の流れと一致する方向のみに、少なくともも排出される液体と同じか、それよりも多い液量の液体を新たに供給しながら処理することで、基板表面で液流がぶつかり合ったり滞る状態が形成されないようにしながら基板表面を所望の液体で均一に処理するウェット処理方法及び装置。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597140523]

1. 変更年月日 1997年10月 3日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区飯田橋1丁目5番10号

氏 名 エム・エフエスアイ株式会社